



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110317536 A

(43)申请公布日 2019.10.11

(21)申请号	201910595106.3	<i>C09D 7/61</i> (2018.01)
(22)申请日	2019.07.03	<i>C09D 7/65</i> (2018.01)
(71)申请人	庆阳洲阳石油机械制造有限公司	<i>C09D 5/08</i> (2006.01)
地址	745603 甘肃省庆阳市华池县悦乐镇 新堡村	<i>C09D 5/16</i> (2006.01)
(72)发明人	武尚帅	<i>C08F 220/06</i> (2006.01)
(74)专利代理机构	北京酷爱智慧知识产权代理 有限公司 11514	<i>C08F 222/06</i> (2006.01)
代理人	梁爱荣	<i>C08F 220/58</i> (2006.01)
(51) Int. Cl.		<i>C08G 81/00</i> (2006.01)
	<i>C09D 179/08</i> (2006.01)	
	<i>C09D 127/18</i> (2006.01)	
	<i>C09D 187/00</i> (2006.01)	
	<i>C09D 7/62</i> (2018.01)	
	<i>C09D 7/63</i> (2018.01)	

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法,该涂料的原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料10-12重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物4-7重量份、聚酰亚胺树脂15-20重量份、聚四氟乙烯树脂2-6重量份、二硫化四甲基秋兰姆1-2重量份、填料14-19重量份、溶剂40-48重量份、防垢剂3-5重量份和固化剂6-8重量份。本发明提供的涂料能有效防止硫酸钡锶垢等的形成,避免出现结垢对管道和设备的堵塞,防垢率高;防腐性能和防蜡效果好,并且具有优异的耐磨性、耐高温性和较高的冲击强度;固化时间短,可减少工程周期;制备方便、成本低廉、性能稳定,可广泛用于防护油田开采中的油套管、钻杆和油管等。

1. 一种防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于,原料组分按重量份计,包括:

甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料10-12重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物4-7重量份、聚酰亚胺树脂15-20重量份、聚四氟乙烯树脂2-6重量份、二硫化四甲基秋兰姆1-2重量份、填料14-19重量份、溶剂40-48重量份、防垢剂3-5重量份和固化剂6-8重量份。

2. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述聚硫-环氧嵌段共聚物是由液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂的作用下反应制备而成;其中,所述液体聚硫预聚物与所述双酚A型环氧树脂的质量比为100:(125-135);所述液体聚硫预聚物和所述有机胺类催化剂的质量比为100:(12-15)。

3. 根据权利要求2所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述液体聚硫预聚物的平均分子量在500-10000的端巯基液体聚硫预聚物,所述有机胺类催化剂为2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚;

所述反应的温度为80-90℃,所述反应的时间为6-7h。

4. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述填料选自纳米二氧化硅、纳米钛白粉、纳米氧化锌、纳米氧化铝和聚四氟乙烯微粉中的一种或多种的混合物;所述填料的粒径为100-150nm。

5. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述溶剂选自二甲基甲酰胺、正丁醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮中的一种或多种的混合物。

6. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于,所述防垢剂的制备方法包括步骤:

将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;

将得到的混合物升温至80-85℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;

滴加结束后在80-85℃的温度环境下持续搅拌6-7h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到所述防垢剂;

其中,所述顺丁烯二酸酐、所述过硫酸铵、所述丙烯酸、所述2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为(20-25):1:(45-50):(8-10)。

7. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述固化剂是质量比为1:(78-85):(1.0-1.6):(2.5-3.0)的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

8. 根据权利要求1所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于,所述甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:

将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应20-25min;之后加入硝酸钠继续反应20-25min,再加入高锰酸钾反应100-110min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应2-3h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应1-2h后加入过氧化氢溶液,反应40-50min,之后用盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;

在溶解后的马来酸酐中加入所述氧化石墨烯,反应4-5h,再加入水并升温至86℃反应18-20h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;

将所述马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,76-78℃反应45-47h,得到所述甲硝唑改

性氧化石墨烯复合材料。

9. 根据权利要求8所述的防腐、防蜡、防垢涂料,其特征在于:

所述过氧化氢的质量浓度为10%-12%,所述盐酸的摩尔浓度为0.35-0.45mol/L;

所述鳞片石墨与所述浓硫酸、所述硝酸钠、所述高锰酸钾、所述过氧化氢溶液的重量比为1:(40-50):(1.2-1.5):(4-8):(50-60);

所述氧化石墨烯与所述马来酸酐的重量比为1:(10-20);

所述马来酸酐改性的氧化石墨烯、所述二甲基甲酰胺、所述甲硝唑、所述二环己基二亚胺、所述4-二甲氨基吡啶的重量比为1:(50-60):(8-10):(1-2):0.008。

10. 权利要求1-9任一项所述的防腐、防蜡、防垢涂料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.2-0.5°C/min的升温速率升温至64-68°C后保温20-30min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.1-0.2°C/min的升温速率继续升温至125-130°C,保温4-5h,再以2.1-2.3°C/min的速率降温至常温,得到所述涂料。

防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及油田涂料技术领域,具体涉及一种防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前大多数油田生产的原油为含蜡原油,原油中溶解的蜡质(主要为C₁₅-C₇₀的直链烷烃,常温下为固体,当与原油中的胶质、沥青质混合时则为粘性液体)在原油从井底上升到井口的过程中,由于温度、压力的降低,导致溶解度下降而析出并凝结在井下器材壁上形成结蜡。油井井筒结蜡,将降低生产效率,严重时造成“蜡卡”而停产;管道结蜡将减少管路的有效流通截面,增大输送压力,降低输送能力,同时还会给管道停输后的再启动带来困难,严重时还可能造成堵管事故。油井因结蜡停产后,其清蜡工作难度大、劳动强度大,需要消耗大量的人力、物力。

[0003] 因此,为保障油井和集输管道的正常运行,结蜡问题已成为各油田单位急需解决的问题。而对于防结蜡主要采用加注防蜡剂、改变管材表面性质、加热除防蜡、涂覆防蜡涂层等几种方法,其中涂覆防结蜡涂层是最有效的防结蜡方法。涂覆性能良好的防蜡涂层后,管线的清蜡频率只有原来的几十分之一,大大降低了能耗和人工成本。但防蜡涂层要求有良好的防蜡率、防腐性能和防垢性能,并能承受井底高温及高压,同时还需要低的成本,多个技术条件综合起来后能满足的涂层极少。因此,研发适应油田特殊工况的防蜡涂料具有重大意义。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的缺陷,本发明目的在于提供一种防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法,该涂料能有效防止硫酸钡锶垢等的形成,避免出现结垢对管道和设备的堵塞,防垢率高;防腐性能和防蜡效果好,并且具有优异的耐磨性、耐高温性和较高的冲击强度;固化时间短,可减少工程周期;制备方便、成本低廉、性能稳定,可广泛用于防护油田开采中的油套管、钻杆和油管等。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供的技术方案为:

[0006] 本发明提供了一种防腐、防蜡、防垢涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料10-12重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物4-7重量份、聚酰亚胺树脂15-20重量份、聚四氟乙烯树脂2-6重量份、二硫化四甲基秋兰姆1-2重量份、填料14-19重量份、溶剂40-48重量份、防垢剂3-5重量份和固化剂6-8重量份。

[0007] 优选地,聚硫-环氧嵌段共聚物是由液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂的作用下反应制备而成;其中,液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:(125-135);液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:(12-15)。

[0008] 进一步优选地,液体聚硫预聚物的平均分子量在500-10000的端巯基液体聚硫预聚物,有机胺类催化剂为2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚;反应的温度为80-90℃,反应

的时间为6-7h。

[0009] 优选地,填料选自纳米二氧化硅、纳米钛白粉、纳米氧化锌、纳米氧化铝和聚四氟乙烯微粉中的一种或多种的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0010] 优选地,溶剂选自二甲基甲酰胺、正丁醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮中的一种或多种的混合物。

[0011] 优选地,防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至80-85℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在80-85℃的温度环境下持续搅拌6-7h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;其中,顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为(20-25):1:(45-50):(8-10)。

[0012] 优选地,固化剂是质量比为1:(78-85):(1.0-1.6):(2.5-3.0)的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0013] 优选地,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应20-25min;之后加入硝酸钠继续反应20-25min,再加入高锰酸钾反应100-110min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应2-3h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应1-2h后加入过氧化氢溶液,反应40-50min,之后用盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应4-5h,再加入水并升温至86℃反应18-20h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,76-78℃反应45-47h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料。

[0014] 进一步优选地,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法中,过氧化氢的质量浓度为10%-12%,盐酸的摩尔浓度为0.35-0.45mol/L;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:(40-50):(1.2-1.5):(4-8):(50-60);氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:(10-20);马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:(50-60):(8-10):(1-2):0.008。

[0015] 本发明还提供了上述防腐、防蜡、防垢涂料的制备方法,包括步骤:将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.2-0.5℃/min的升温速率升温至64-68℃后保温20-30min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.1-0.2℃/min的升温速率继续升温至125-130℃,保温4-5h,再以2.1-2.3℃/min的速率降温至常温,得到涂料。

[0016] 本发明还保护上述防腐、防蜡、防垢涂料在油田领域中的应用,包括油套管、钻杆和油管等,其也应该在本发明的保护范围内。

[0017] 本发明提供的技术方案,具有如下的有益效果:(1)本发明通过采用甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料和填料作为原料组分,并与其它原料进行配合,可以增加化学吸附,提高其附着力;减缓腐蚀速度,化学键合与化学吸附作用阻止氯离子、水、氧及其他腐蚀介质的取代作用,使其不易发生腐蚀反应,可以显著提高涂料的防腐性能;(2)本发明提供的涂料能有效防止硫酸钡垢等的形成,避免出现结垢对管道和设备的堵塞,防垢率高;(3)本发明提供的涂料,制得的涂层不会出现针孔,并且具有很好的防蜡效果、优异的耐磨性、很高

的耐高温性和较高的冲击强度；(4) 本发明提供的涂料的涂覆厚度为 $10\mu\text{m}$ – $500\mu\text{m}$ ，固化时间短，可减少工程周期，从而降低成本；(5) 本发明提供的涂料制备方便、成本低廉、性能稳定，具有很好的应用前景，可广泛用于防护油田开采中的油套管、钻杆和油管等。

[0018] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本发明的实践了解到。

具体实施方式

[0019] 下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案，因此只是作为示例，而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0020] 下述实施例中的实验方法，如无特殊说明，均为常规方法。下述实施例中所用的试验材料，如无特殊说明，均为自常规商店购买得到的。以下实施例中的定量试验，均设置三次重复实验，数据为三次重复实验的平均值或平均值 \pm 标准差。

[0021] 制备本发明防腐、防蜡、防垢涂料的各原料组分是按照重量份作为配比，在生产时可按照相应的比例增大或减少，如大规模生产可以千克或以吨为单位，小规模生产也可以克为单位，重量可以增大或减小，但各组成之间的质量配比比例不变。

[0022] 本发明提供一种防腐、防蜡、防垢涂料，原料组分按重量份计，包括：甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料10–12重量份、聚硫–环氧嵌段共聚物4–7重量份、聚酰亚胺树脂15–20重量份、聚四氟乙烯树脂2–6重量份、二硫化四甲基秋兰姆1–2重量份、填料14–19重量份、溶剂40–48重量份、防垢剂3–5重量份和固化剂6–8重量份。

[0023] 其中，甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤：将鳞片石墨与浓硫酸混合，超声分散后在冰浴中搅拌反应20–25min；之后加入硝酸钠继续反应20–25min，再加入高锰酸钾反应100–110min；将得到的混合物在 39°C 的油浴锅中搅拌继续反应2–3h，再加入水，将反应温度升至 95°C ，反应1–2h后加入质量浓度为10%–12%的过氧化氢溶液，反应40–50min，之后用摩尔浓度为0.35–0.45mol/L的盐酸洗涤，再依次进行离心、干燥、研磨，得到氧化石墨烯；鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1：(40–50)：(1.2–1.5)：(4–8)：(50–60)；在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯，反应4–5h，再加入水并升温至 86°C 反应18–20h，之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨，得到马来酸酐改性的氧化石墨烯；氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1：(10–20)；将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中，然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4–二甲氨基吡啶，在惰性气氛保护下， 76 – 78°C 反应45–47h，得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料；马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4–二甲氨基吡啶的重量比为1：(50–60)：(8–10)：(1–2)：0.008。

[0024] 聚硫–环氧嵌段共聚物是由平均分子量在500–10000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6–三(N,N–二甲氨基甲基)苯酚的作用下反应制备而成，反应的温度为 80 – 90°C ，反应的时间为6–7h；端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100：(125–135)；端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100：(12–15)。

[0025] 填料选自纳米二氧化硅、纳米钛白粉、纳米氧化锌、纳米氧化铝和聚四氟乙烯微粉

中的一种或多种的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0026] 溶剂选自二甲基甲酰胺、正丁醇、N-甲基吡咯烷酮和丙酮中的一种或多种的混合物。

[0027] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至80-85℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在80-85℃的温度环境下持续搅拌6-7h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为(20-25):1:(45-50):(8-10)。

[0028] 固化剂是质量比为1:(78-85):(1.0-1.6):(2.5-3.0)的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0029] 另外,本发明还提供了上述防腐、防蜡、防垢涂料的制备方法,包括如下步骤:

[0030] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂和二硫化四甲基秋兰姆混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.2-0.5℃/min的升温速率升温至64-68℃后保温20-30min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.1-0.2℃/min的升温速率继续升温至125-130℃,保温4-5h,再以2.1-2.3℃/min的速率降温至常温,得到涂料。

[0031] 下面结合具体实施例对本发明提供的防腐、防蜡、防垢涂料及其制备方法作进一步说明。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例提供一种防腐、防蜡、防垢涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料10重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物7重量份、聚酰亚胺树脂15重量份、聚四氟乙烯树脂6重量份、二硫化四甲基秋兰姆1重量份、填料19重量份、溶剂40重量份、防垢剂5重量份和固化剂6重量份。

[0034] 其中,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应20min;之后加入硝酸钠继续反应20min,再加入高锰酸钾反应100min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应2h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应1h后加入质量浓度为10%的过氧化氢溶液,反应40min,之后用摩尔浓度为0.35mol/L的盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:40:1.2:4:50;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应4h,再加入水并升温至86℃反应18h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:10;将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,76℃反应45h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料;马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:50:8:1:0.008。

[0035] 聚硫-环氧嵌段共聚物是由平均分子量在1000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6-三(N,N-二甲氨基甲基)苯酚的作用下反应制备而成,反应的温度为80℃,反应的时间为6h;端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:125;端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:12。

[0036] 填料为质量比为1:3的纳米二氧化硅、纳米钛白粉的混合物;填料的粒径为100-

150nm。

[0037] 溶剂为质量比为1:1的二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮的混合物。

[0038] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至80℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在80℃的温度环境下持续搅拌6h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为20:1:45:8。

[0039] 固化剂是质量比为1:78:1.0:2.5的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0040] 按上述的原料,采用本发明提供的制备方法,制备防腐、防蜡、防垢涂料:

[0041] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.2℃/min的升温速率升温至64℃后保温20min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.1℃/min的升温速率继续升温至125℃,保温4h,再以2.1℃/min的速率降温至常温,得到涂料。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例提供一种防腐、防蜡、防垢涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料12重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物4重量份、聚酰亚胺树脂20重量份、聚四氟乙烯树脂2重量份、二硫化四甲基秋兰姆2重量份、填料14重量份、溶剂48重量份、防垢剂3重量份和固化剂8重量份。

[0044] 其中,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应25min;之后加入硝酸钠继续反应25min,再加入高锰酸钾反应110min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应3h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应2h后加入质量浓度为12%的过氧化氢溶液,反应50min,之后用摩尔浓度为0.45mol/L的盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:50:1.5:8:60;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应5h,再加入水并升温至86℃反应20h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:20;将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,78℃反应47h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料;马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:60:10:2:0.008。

[0045] 聚硫-环氧嵌段共聚物是由平均分子量在9000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚的作用下反应制备而成,反应的温度为90℃,反应的时间为7h;端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:135;端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:15。

[0046] 填料为质量比为2:3的纳米氧化锌和聚四氟乙烯微粉的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0047] 溶剂为质量比为3:1的二甲基甲酰胺和正丁醇的混合物。

[0048] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至85℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;

滴加结束后在85℃的温度环境下持续搅拌7h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为25:1:50:10。

[0049] 固化剂是质量比为1:85:1.6:3.0的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0050] 按上述的原料,采用本发明提供的制备方法,制备防腐、防蜡、防垢涂料:

[0051] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.5℃/min的升温速率升温至68℃后保温30min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.2℃/min的升温速率继续升温至130℃,保温5h,再以2.3℃/min的速率降温至常温,得到涂料。

[0052] 实施例3

[0053] 本实施例提供一种防腐、防蜡、防垢涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料11重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物5重量份、聚酰亚胺树脂18重量份、聚四氟乙烯树脂4重量份、二硫化四甲基秋兰姆1.5重量份、填料17重量份、溶剂44重量份、防垢剂4重量份和固化剂7重量份。

[0054] 其中,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应22min;之后加入硝酸钠继续反应22min,再加入高锰酸钾反应105min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应2.5h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应1.5h后加入质量浓度为11%的过氧化氢溶液,反应46min,之后用摩尔浓度为0.40mol/L的盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:45:1.3:6:55;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应4.5h,再加入水并升温至86℃反应19h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:15;将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,77℃反应46h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料;马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:55:9:1.5:0.008。

[0055] 聚硫-环氧嵌段共聚物是由平均分子量在5000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚的作用下反应制备而成,反应的温度为85℃,反应的时间为6.5h;端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:130;端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:14。

[0056] 填料为质量比为2:3:6的纳米二氧化硅、纳米钛白粉和聚四氟乙烯微粉的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0057] 溶剂为质量比为1:5:4的二甲基甲酰胺、正丁醇和N-甲基吡咯烷酮的混合物。

[0058] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至82℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在82℃的温度环境下持续搅拌6.5h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为23:1:48:9。

[0059] 固化剂是质量比为1:81:1.3:2.8的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0060] 按上述的原料,采用本发明提供的制备方法,制备防腐、防蜡、防垢涂料:

[0061] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以 $0.35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 66°C 后保温25min,然后加入其它剩余原料组分,再以 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率继续升温至 128°C ,保温4.5h,再以 $2.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至常温,得到涂料。

[0062] 对比例1

[0063] 本对比例提供一种涂料,原料组分按重量份计,包括:聚硫-环氧嵌段共聚物5重量份、聚酰亚胺树脂18重量份、聚四氟乙烯树脂4重量份、二硫化四甲基秋兰姆1.5重量份、填料17重量份、溶剂44重量份、防垢剂4重量份和固化剂7重量份。

[0064] 其中,聚硫-环氧嵌段共聚物是由平均分子量在5000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚的作用下反应制备而成,反应的温度为 85°C ,反应的时间为6.5h;端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:130;端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:14。

[0065] 填料为质量比为2:3:6的纳米二氧化硅、纳米钛白粉和聚四氟乙烯微粉的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0066] 溶剂为质量比为1:5:4的二甲基甲酰胺、正丁醇和N-甲基吡咯烷酮的混合物。

[0067] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至 82°C ,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在 82°C 的温度环境下持续搅拌6.5h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为23:1:48:9。

[0068] 固化剂是质量比为1:81:1.3:2.8的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0069] 按上述的原料,制备涂料:

[0070] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以 $0.35^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 66°C 后保温25min,然后加入其它剩余原料组分,再以 $0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率继续升温至 128°C ,保温4.5h,再以 $2.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至常温,得到涂料。

[0071] 对比例2

[0072] 本对比例提供一种涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料11重量份、聚酰亚胺树脂18重量份、聚四氟乙烯树脂4重量份、二硫化四甲基秋兰姆1.5重量份、填料17重量份、溶剂44重量份、防垢剂4重量份和固化剂7重量份。

[0073] 其中,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应22min;之后加入硝酸钠继续反应22min,再加入高锰酸钾反应105min;将得到的混合物在 39°C 的油浴锅中搅拌继续反应2.5h,再加入水,将反应温度升至 95°C ,反应1.5h后加入质量浓度为11%的过氧化氢溶液,反应46min,之后用摩尔浓度为 $0.40\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:45:1.3:6:55;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应4.5h,再加入水并升温至 86°C 反应19h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:15;将

马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,77℃反应46h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料;马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:55:9:1.5:0.008。

[0074] 双酚A型环氧树脂双酚A型环氧树脂填料为质量比为2:3:6的纳米二氧化硅、纳米钛白粉和聚四氟乙烯微粉的混合物;填料的粒径为100-150nm。

[0075] 溶剂为质量比为1:5:4的二甲基甲酰胺、正丁醇和N-甲基吡咯烷酮的混合物。

[0076] 防垢剂的制备方法包括步骤:将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解;将得到的混合物升温至82℃,然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸;滴加结束后在82℃的温度环境下持续搅拌6.5h,冷却浓缩后去除上层清液,即得到防垢剂;顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为23:1:48:9。

[0077] 固化剂是质量比为1:81:1.3:2.8的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0078] 按上述的原料,制备涂料:

[0079] 将聚硫-环氧嵌段共聚物、聚酰亚胺树脂、聚四氟乙烯树脂、二硫化四甲基秋兰姆和溶剂混合均匀,在持续搅拌的条件下,以0.35℃/min的升温速率升温至66℃后保温25min,然后加入其它剩余原料组分,再以0.15℃/min的升温速率继续升温至128℃,保温4.5h,再以2.2℃/min的速率降温至常温,得到涂料。

[0080] 对比例3

[0081] 本对比例提供一种涂料,原料组分按重量份计,包括:甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料11重量份、聚硫-环氧嵌段共聚物5重量份、聚酰亚胺树脂18重量份、聚四氟乙烯树脂4重量份、二硫化四甲基秋兰姆1.5重量份、填料17重量份、溶剂44重量份、防垢剂4重量份和固化剂7重量份。

[0082] 其中,甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料的制备方法包括步骤:将鳞片石墨与浓硫酸混合,超声分散后在冰浴中搅拌反应22min;之后加入硝酸钠继续反应22min,再加入高锰酸钾反应105min;将得到的混合物在39℃的油浴锅中搅拌继续反应2.5h,再加入水,将反应温度升至95℃,反应1.5h后加入质量浓度为11%的过氧化氢溶液,反应46min,之后用摩尔浓度为0.40mol/L的盐酸洗涤,再依次进行离心、干燥、研磨,得到氧化石墨烯;鳞片石墨与浓硫酸、硝酸钠、高锰酸钾、过氧化氢溶液的重量比为1:45:1.3:6:55;在溶解后的马来酸酐中加入氧化石墨烯,反应4.5h,再加入水并升温至86℃反应19h,之后依次进行抽滤、洗涤、干燥、研磨,得到马来酸酐改性的氧化石墨烯;氧化石墨烯与马来酸酐的重量比为1:15;将马来酸酐改性的氧化石墨烯分散在二甲基甲酰胺中,然后加入甲硝唑、二环己基二亚胺和4-二甲氨基吡啶,在惰性气氛保护下,77℃反应46h,得到甲硝唑改性氧化石墨烯复合材料;马来酸酐改性的氧化石墨烯、二甲基甲酰胺、甲硝唑、二环己基二亚胺、4-二甲氨基吡啶的重量比为1:55:9:1.5:0.008。

[0083] 聚硫-环氧嵌段共聚物是由平均分子量在5000的端巯基液体聚硫预聚物和双酚A型环氧树脂在有机胺类催化剂2,4,6-三(N,N-二甲基氨基)苯酚的作用下反应制备而成,反应的温度为85℃,反应的时间为6.5h;端巯基液体聚硫预聚物与双酚A型环氧树脂的质量比为100:130;端巯基液体聚硫预聚物和有机胺类催化剂的质量比为100:14。

[0084] 填料为质量比为2:3:6的纳米二氧化硅、纳米钛白粉和聚四氟乙烯微粉的混合物；填料的粒径为100-150nm。

[0085] 溶剂为质量比为1:5:4的二甲基甲酰胺、正丁醇和N-甲基吡咯烷酮的混合物。

[0086] 防垢剂的制备方法包括步骤：将顺丁烯二酸酐、过硫酸铵和水混合后加热搅拌至完全溶解；将得到的混合物升温至82℃，然后滴加丙烯酸和2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸；滴加结束后在82℃的温度环境下持续搅拌6.5h，冷却浓缩后去除上层清液，即得到防垢剂；顺丁烯二酸酐、过硫酸铵、丙烯酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸的质量比为23:1:48:9。

[0087] 固化剂是质量比为1:81:1.3:2.8的二氨基二苯醚、腰果壳油改性酚醛胺、有机亚磷酸酯和铬酸二苯胍的混合物。

[0088] 按上述的原料，制备涂料：

[0089] 将所有原料组分混合均匀，在持续搅拌的条件下，以0.35℃/min的升温速率升温至66℃后保温25min，再以0.15℃/min的升温速率继续升温至128℃，保温4.5h，再以2.2℃/min的速率降温至常温，得到涂料。

[0090] 将本发明实施例1至实施例3制备得到的防腐、防蜡、防垢涂料，通过性能实验来评价其效果，并以对比例1至对比例3制备得到的涂料作为对照。

[0091] 将18根相同的油管分为6组，每组3根。将实施例1-3、对比例1-3制备得到的涂料分别通过喷涂设备对不同组油管内外表面进行喷涂，涂层厚度均为50μm，喷涂完毕后，固化处理，便得到喷涂有涂层的油管。将各组油管分别进行防腐性能、防蜡性能、防垢性能测试，结果取每组的平均值。

[0092] 1、防腐性能测试

[0093] 将涂覆实施例1-3、对比例1-3的涂层的油管进行耐酸性、耐碱性和耐盐水的性能检测，得到的结果如下表1所示。

[0094] 表1防腐性能测试结果

[0095]

组别	耐酸性 (H ₂ SO ₄ , 10%)	耐碱性 (NaOH, 10%)	耐盐水 (NaCl, 10%)
实施例 1	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不返锈
实施例 2	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不返锈
实施例 3	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不起泡, 不变色	720h, 不返锈
对比例 1	720h, 轻微起泡, 不变色	720h, 轻微起泡, 不变色	720h, 不返锈
对比例 2	720h, 不起泡, 不变色	720h, 轻微起泡, 不变色	720h, 不返锈
对比例 3	720h, 轻微起泡, 不变色	720h, 轻微起泡, 不变色	720h, 不返锈

[0096] 2、防蜡性能测试

[0097] 将涂覆实施例1-3、对比例1-3的涂层的油管和未涂覆涂层的对照油管试样分别固定在结蜡器上，使试样一面与循环水接触，一面能与原油接触。将适量含21.7%蜡的原油加

入测定容器,原油凝点为35℃,用水浴加热到45℃并搅拌,搅拌速率为500r/min,恒温0.5h。将结蜡器浸入测定容器内的原油中,使试样在液面下5cm,试样与原油流向垂直。往结蜡器通往循环水,以一定速率冷却试样,使之降到约30℃,与原油保持恒定的温差。恒定1h后,取出结蜡器,取下试样,称重并计算防蜡率。

[0098] 防蜡率 = (无涂层时的蜡沉积量 - 涂覆涂层后的蜡沉积量) / 无涂层时的蜡沉积量 × 100%。

[0099] 计算得到的结果如下表2所示。

[0100] 表2防蜡性能测试结果

[0101]

组别	防蜡效果	组别	防蜡效果
实施例1	99.13%	对比例1	78.52%
实施例2	99.06%	对比例2	76.34%
实施例3	99.27%	对比例3	92.58%

[0102] 3、防垢性能测试

[0103] 在80℃下,配制硫酸钡、硫酸锶、硫酸钙、碳酸钙的混合饱和溶液。将喷涂好涂层的试样(油管)置于上述混合饱和液中,在80℃、密闭的环境中放置200小时。检测放置试板前后混合饱和溶液中钡离子、锶离子、钙离子的浓度,并计算放置试板前后的浓度差。同时用不做涂层的试样板做空白板试验。空白板试验的浓度差为 V_0 ,涂层试样板时浓度差为 V_1 。防垢效果为: $V = [(V_0 - V_1) / V_0] \times 100\%$ 。计算得到的结果如下表3所示。

[0104] 表3防垢性能测试结果

[0105]

组别	防垢效果	组别	防垢效果
实施例 1	98.72%	对比例 1	68.13%
实施例 2	99.48%	对比例 2	74.96%

[0106]

实施例 3	99.95%	对比例 3	87.41%
-------	--------	-------	--------

[0107] 需要注意的是,除非另有说明,本申请使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域技术人员所理解的通常意义。除非另外具体说明,否则在这些实施例中阐述的部件和步骤的相对步骤、数字表达式和数值并不限制本发明的范围。在这里示出和描述的所有示例中,除非另有规定,任何具体值应被解释为仅仅是示例性的,而不是作为限制,因此,示例性实施例的其他示例可以具有不同的值。

[0108] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0109] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽

管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围,其均应涵盖在本发明的保护范围当中。